


THORIUMFREIES OPTISCHES GLAS**Publication number:** DE2652747**Publication date:** 1977-06-08**Inventor:** ISHIBASHI KAZUFUMI (JP); ICHIMURA TAKEO (JP)**Applicant:** NIPPON KOGAKU KK**Classification:****- International:** C03C3/068; C03C3/15; C03C3/155; C03C3/253;
C03C3/062; C03C3/12; (IPC1-7): C03C3/30; C03C3/12**- European:** C03C3/155**Application number:** DE19762652747 19761119**Priority number(s):** JP19750138725 19751120**Also published as:** JP52063211 (A)

Report a data error here

Abstract not available for DE2652747

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑤1

Int. Cl. 2:

C 03 C 3/30

①9 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

C 03 C 3/12



Behördeneigenthum

DT 26 52 747 A 1

①1

Offenlegungsschrift 26 52 747

②1

Aktenzeichen:

P 26 52 747.9

②2

Anmeldetag:

19. 11. 76

④3

Offenlegungstag:

8. 6. 77

③0

Unionspriorität:

③2 ③3 ③1

20. 11. 75 Japan 138725-75

⑤4

Bezeichnung:

Thoriumfreies optisches Glas

⑦1

Anmelder:

Nippon Kogaku K.K., Tokio

⑦4

Vertreter:

Grünecker, A., Dipl.-Ing.; Kinkeldey, H., Dr.-Ing.;
Stockmair, W., Dr.-Ing. Ae.E.; Schumann, K., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.;
Jakob, P., Dipl.-Ing.; Bezold, G., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Pat.-Anwälte,
8000 München

⑦2

Erfinder:

Ishibashi, Kazufumi, Sagamihara, Kanagawa; Ichimura, Takeo,
Tokio (Japan)

DT 26 52 747 A 1

P a t e n t a n s p r ü c h e

=====

1. Thoriumfreies optisches Glas, im wesentlichen bestehend aus (Werte in Gewichtsprozent): B_2O_3 2-35, La_2O_3 8-53, Y_2O_3 2-29, TiO_2 2-19, GeO_2 0-31, ZrO_2 0-8, Ta_2O_5 0-37, Nb_2O_5 0-21, Gd_2O_3 0-24, WO_3 0-16, SiO_2 0-4 und RO 0-24, wobei RO ein Bestandteil oder eine Kombination von zwei oder mehr Bestandteilen aus der Gruppe MgO, CaO, SrO, BaO, ZnO und PbO ist.
2. Optisches Glas nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die folgenden Gehalte (in Gewichtsprozent): B_2O_3 2-18, Y_2O_3 2-14, TiO_2 2-8 und GeO_2 9-31.
3. Optisches Glas nach Anspruch 2, gekennzeichnet durch folgende Gehalte (in Gewichtsprozent): La_2O_3 8-39, Y_2O_3 2-12, TiO_2 2-7, Ta_2O_5 7-37.
4. Optisches Glas nach Anspruch 3, gekennzeichnet durch folgende Gehalte (in Gewichtsprozent): GeO_2 11-31, Ta_2O_5 8-37, ZrO_2 1-8, Nb_2O_5 0, RO 0-5.
5. Optisches Glas nach Anspruch 4, gekennzeichnet durch folgende Gehalte (in Gewichtsprozent): La_2O_3 27-39, Ta_2O_5 11-37, Gd_2O_3 0 und WO_3 0.

- 13 -

19.

6. Optisches Glas nach Anspruch 5, gekennzeichnet durch folgende Bestandteile (in Gewichtsprozent): Y_2O_3 2-10, SiO_2 0, RO 0.

7. Optisches Glas nach Anspruch 5, gekennzeichnet durch folgende Gehalte (in Gewichtsprozent): B_2O_3 13,53, La_2O_3 37,91, Y_2O_3 9,70, TiO_2 3,22, GeO_2 16,09, Ta_2O_5 15,69, ZrO_2 3,13, SiO_2 0, BaO 0,73.

8. Optisches Glas nach Anspruch 5, gekennzeichnet durch folgende Gehalte (in Gewichtsprozent): Be_2O_3 14,59, La_2O_3 32,88, Y_2O_3 11,13, TiO_2 3,99, GeO_2 18,48, Ta_2O_5 13,89, ZrO_2 4,25, SiO_2 0, BaO 0,79.

9. Thoriumfreies optisches Glas, gekennzeichnet durch folgende Bestandteile (in Gewichtsprozent): B_2O_3 etwa 24-35, La_2O_3 etwa 27-50, Y_2O_3 etwa 8-29 und TiO_2 etwa 9-19.

3.

NIPPON KOGAKU K.K.

2-3 Marunouchi,

3-Chome,

Chiyoda-ku,

T o k y o ,

JAPAN

8 MÜNCHEN 22

MAXIMILIANSTRASSE 43

19. November 1926

P 11 046/64-ku

Thoriumfreies optisches Glas

Die Erfindung betrifft ein thoriumfreies optisches Glas mit hohem Brechungsindex und geringerer optischer Dispersion.

Die meisten bekannten optischen Gläser mit hohem Brechungsindex und geringerer Farbzerstreuung enthalten im allgemeinen Thoriumoxid als Bestandteil zum Erhöhen der Brechungsindices und zur Erniedrigung der Dispersion. Jedoch ist Thorium ein radioaktives Element, das für Menschen schädlich ist.

Es ist ein optisches Glas mit hohem Brechungsindex und geringer optischer Dispersion bekannt, das thoriumfrei ist, z.B. ein ternäres System B_2O_3 - La_2O_3 - Y_2O_3 . Ein solches System weist jedoch hohe Verflüssigungstemperatur auf und besitzt deshalb den Nachteil der Entglasung. Die Neigung zur Entglasung erlaubt keine nennenswerte Erhöhung der Menge an La_2O_3 und Y_2O_3 . Daher

709823/0906

- 2 -

- 4 -

war es nicht möglich, einen beständigen Vorrat an optischen Gläsern mit hohem Brechungsindex zu erreichen, die frei von gefährlichem Thorium sind.

Ein Zweck der Erfindung ist daher ein optisches Glas mit hohem Brechungsindex und niedriger optischer Dispersion, das thoriumfrei und gegenüber Entglasung stabilisiert ist. Es wird insbesondere ein quaternäres System B_2O_3 - La_2O_3 - Y_2O_3 - TiO_2 zur Verfügung gestellt, das thoriumfrei ist, einen Brechungsindex (n_d) im Bereich von 1,79 bis 1,93 und eine Abbé-Zahl (V_d) im Bereich von 30 bis 41 besitzt.

Andere Zwecke und Aufgaben der Erfindung werden aus der folgenden Beschreibung deutlich.

Im Gegensatz zum ternären System B_2O_3 - La_2O_3 - Y_2O_3 sind im quaternären System B_2O_3 - La_2O_3 - Y_2O_3 - TiO_2 gemäß der Erfindung 2 bis 19 Gew.-% TiO_2 anwesend. Aufgrund der Anwesenheit von TiO_2 ist die Verflüssigungstemperatur dieses Systems beträchtlich niedriger als diejenige des ternären Systems. Deshalb wurde die nachteilige Neigung zur Entglasung beträchtlich vermindert; gleichzeitig wird ein optisches Glas mit hohem Brechungsindex und geringerer Dispersion erhalten. Im Vergleich zum ternären System weist das erfindungsgemäße quaternäre System einen breiteren Glasflußbereich auf, der wiederum einen entsprechend breiteren Bereich des Brechungsindex ermöglicht.

Wie bekannt, ist B_2O_3 ein Vernetzungsbildner für Glas. TiO_2 ist ein Bestandteil, der die Eigenschaft besitzt, Glas einen hohen Brechungsindex zu verleihen. Durch Vermindern des B_2O_3 -Gehalts auf das äußerste Maß in Anwesenheit von TiO_2 wird das Glas hochbrechend. Tatsächlich werden mit dem erfindungsgemäßen quater-

nären System B_2O_3 - La_2O_3 - Y_2O_3 - TiO_2 optische Gläser erhalten, die auf stabile Weise einen Brechungsindex (n_d) im Bereich von 1,75 bis 1,93 besitzen, während bei einem ternären System B_2O_3 - La_2O_3 - Y_2O_3 lediglich ein Brechungsindex (n_d) im Bereich von 1,715 bis 1,76 erreicht werden kann.

Es ist bekannt, daß TiO_2 dem Glas eine hohe Dispersion verleiht. Dagegen gibt Y_2O_3 dem Glas niedrige Dispersion. Es wäre daher zu erwarten, daß bei Vorliegen beider Bestandteile als Hauptkomponenten in der Glasrezeptur sich ihre Wirkungen gegenseitig aufheben würden. Erfindungsgemäß werden jedoch die beiden Komponenten TiO_2 und Y_2O_3 aufeinander angepaßt so verwendet, daß ein Glas mit geringer optischer Dispersion und hohem Brechungsindex erhalten wird, das gegen Entglasung stabilisiert ist.

Wie oben ausgeführt, verleiht Y_2O_3 dem Glas niedrige Dispersion. Durch Erhöhen des Y_2O_3 -Gehalts im Glas auf eine beträchtliche Menge wird ein niedrig streuendes Glas ohne wesentliche Erniedrigung der Abbé-Zahl (v_d) erhalten. Trotz der Anwesenheit einer beträchtlichen Y_2O_3 -Menge wird der Brechungsindex nicht verringert, da weder TiO_2 noch Y_2O_3 diese optische Eigenschaft des Glases beeinflusst.

Das System B_2O_3 - La_2O_3 - Y_2O_3 - TiO_2 als solches weist als quaternäres System einen breiten Glasflußbereich auf, wie oben erwähnt. Gemäß der vorliegenden Erfindung wird jedoch der Zusatz oder Einschluß anderer Bestandteile nicht ausgeschlossen. Das erfindungsgemäße optische Glas kann zusätzlich zu den vier Komponenten des quaternären Systems Komponenten aus der folgenden Gruppe enthalten: GeO_2 , ZrO_2 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , Gd_2O_3 , WO_3 , SiO_2 und RO, wobei RO ein Zusatz oder eine Kombination von zwei oder mehr Zusätzen wie MgO , CaO , SrO , BaO , ZnO oder PbO ist. Diese

zusätzlichen Bestandteile beeinflussen im allgemeinen die optische Eigenschaft des Glases unter Erhöhung des Brechungsindex¹ ohne wesentliche Verringerung der Abbé-Zahl. Wenn nun eine verhältnismäßig große Menge dieser zusätzlichen Bestandteile zugesetzt wird, werden auf dieselbe Art wie mit dem einfachen quaternären System hochbrechende und gering streuende Gläser erhalten. Optische Gläser, die die zusätzlichen Komponenten enthalten, weisen auch gute Stabilität auf und sind für die Produktion im industriellen Maßstab geeignet.

Die erfindungsgemäßen optischen Gläser besitzen nicht nur hohen Brechungsindex und niedrige Dispersion, sondern weisen auch ausgezeichnete chemische Beständigkeit auf; TiO_2 verleiht Glas gute chemische Haltbarkeit. Die ausgezeichnete chemische Beständigkeit führt dazu, daß das Polieren des Glases sehr einfach ist und die erniedrigte Entglasbarkeit macht ferner Preßarbeiten an dem Glas sehr leicht. Das erfindungsgemäße optische Glas ist bezüglich chemischer Beständigkeit und Verarbeitbarkeit bekanntem Glas überlegen.

Zur Verdeutlichung der vorliegenden Erfindung werden die Bereiche für die Zusammensetzung des Glases im folgenden durch einen ersten bis sechsten Bereich für die Zusammensetzung des Glases auf Gewichtsprozentbasis angegeben:

Der erste Bereich der Zusammensetzung ist wie folgt:

B_2O_3	2 - 35
La_2O_3	8 - 53
Y_2O_3	2 - 29
TiO_2	2 - 19

GeO_2	0 - 31
ZrO_2	0 - 8
Ta_2O_5	0 - 37
Nb_2O_5	0 - 21
Gd_2O_3	0 - 24
WO_3	0 - 16
SiO_2	0 - 4
RO	0 - 24

RO hat die oben angegebene Bedeutung.

B_2O_3 unter 2 % läßt Glas entglasen und ein B_2O_3 -Gehalt über 35 % verursacht eine Auftrennung der Schmelze in zwei flüssige Phasen. Ebenso ergibt ein La_2O_3 -Gehalt unter 8 % die Trennung der Schmelze in zwei flüssige Phasen. Wenn der La_2O_3 -Gehalt 53 % überschreitet, kann das Glas entglasen. Y_2O_3 unter 2 % oder über 29 % läßt das Glas entglasbar werden. Dasselbe gilt für einen TiO_2 -Gehalt unter 2 % oder über 19 %. Wenn GeO_2 zu mehr als 31 % vorliegt, erhöht sich der Schmelzpunkt des Ansatzes, weshalb es Schwierigkeiten beim Schmelzen gibt.

Wenn ZrO_2 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , Gd_2O_3 und RO 8 %, 37 %, 21 %, 24 %, bzw. 24 % überschreiten, wird das Glas in einem unerwünschten Maß entglasbar. Ein WO_3 -Gehalt über 16 % kann eine Auftrennung der Schmelze in zwei flüssige Phasen verursachen. Ein SiO_2 -Gehalt über 4 % ist ungeeignet. Beim Schmelzen bleibt SiO_2 ungeschmolzen und man benötigt daher zur vollständigen Schmelze des Ansatzes längere Zeit.

- 8 -

. 8 .

(2) Durch weitere Einengung der Gehalte an B_2O_3 , Y_2O_3 , TiO_2 und GeO_2 , wie unten angegeben, wird ein zweiter Bereich für die Zusammensetzung erreicht, der die Erzeugung eines optischen Glases mit verbesserter Entglasungsstabilität gegenüber der ersten Zusammensetzung ermöglicht. Für die unten nicht aufgeführten Bestandteile kann der erste Bereich der Zusammensetzung verwendet werden.

B_2O_3	2 - 18
Y_2O_3	2 - 14
TiO_2	2 - 8
GeO_2	9 - 31

(3) Durch weitere Einschränkung des zweiten Bereichs der Zusammensetzung auf den unten angegebenen Bereich wird eine Rezeptur erhalten, die die Erzeugung eines optischen Glases ermöglicht, das beständiger gegen Entglasung ist als die zweite Zusammensetzung. Für die unten nicht angeführten Bestandteile kann der zweite Bereich der Zusammensetzung verwendet werden.

La_2O_3	8 - 39
Y_2O_3	2 - 12
TiO_2	2 - 17
Ta_2O_5	7 - 37

9.

(4) Durch weitere Einschränkung des dritten Bereichs der Zusammensetzung auf den unten angegebenen Bereich wird eine Rezeptur erhalten, die die Herstellung eines optischen Glases ermöglicht, das beständiger gegen Entglasung ist als die dritte Zusammensetzung. Die unten nicht aufgeführten Bestandteile können wie im dritten Bereich der Zusammensetzung eingesetzt werden.

GeO_2	11 - 31
Ta_2O_5	8 - 37
ZrO_2	1 - 8
Nb_2O_5	0
RO	0 - 5

(5) Durch weiteres Einschränken des vierten Bereichs der Zusammensetzung auf den unten wiedergegebenen Bereich wird eine Rezeptur erhalten, die die Erzeugung eines optischen Glases ermöglicht, das noch beständiger gegen Entglasung ist als die vierte Zusammensetzung.

La_2O_3	27 - 39
Ta_2O_5	11 - 37
Gd_2O_3	0
WO_3	0

(6) Durch weitere Einschränkung des fünften Bereichs auf den unten angegebenen Bereich wird eine Rezeptur erhalten, die die Erzeugung eines optischen Glases mit noch besserer Entgleisungsbeständigkeit ermöglicht als die fünfte Zusammensetzung. Die nicht aufgeführten Komponenten können gemäß der fünften Zusammensetzung eingesetzt werden.

Y_2O_3	2 - 10
SiO_2	0
RO	0

Das erfindungsgemäße optische Glas kann folgendermaßen hergestellt werden: Als Ausgangsmaterial für die Glaskomponenten werden die entsprechenden Oxide, Carbonate, Nitrate usw. verwendet. Jedes Ausgangsmaterial wird gewogen, um ein richtiges Verhältnis der Bestandteile, wie gewünscht, herzustellen. Das gewogene Ausgangsmaterial wird sorgfältig gemischt und ergibt einen Glasansatz. Der vorbereitete Glasansatz wird in einen Platintiegel gegeben und in einen auf 1200 bis 1400°C geheizten elektrischen Ofen gesetzt. Nach dem Schmelzen und Läutern wird das geschmolzene Glas gerührt und homogenisiert. Dann wird das geschmolzene Glas in eine Eisenform gegossen und zur Glasbildung getempert. Einige Beispiele für das erfindungsgemäße Glas werden in der folgenden Tabelle mit den Werten für die Zusammensetzung (Gew.-%), den Brechungsindex (nd) und die Abbè-Zahl (ν_d) gegeben:

Tabelle

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
B ₂ O ₃	24,72	34,75	23,78	30,46	29,29	16,40	15,82	15,45	14,42	13,87
La ₂ O ₃	38,56	27,10	49,46	38,87	49,85	52,94	46,67	32,55	27,51	32,70
Y ₂ O ₃	17,81	28,18	8,67	17,96	8,64	3,26	13,78	8,64	4,45	4,96
TiO ₂	18,91	9,97	18,19	12,71	12,22	7,89	4,92	4,22	2,97	4,13
GeO ₂	-	-	-	-	-	19,51	18,81	19,57	11,85	16,50
ZrO ₂	-	-	-	-	-	-	-	7,94	1,84	-
Ta ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	11,63	36,96	7,72
Nb ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20,12
nd	1,9034	1,7954	1,9134	1,8407	1,8481	1,8653	1,8499	1,8638	1,8378	1,8790
vd	30,9	39,8	30,8	35,9	35,3	37,2	40,3	37,4	33,9	30,3

2652747

709823/0906

	11	12	13	14	15	16	17	18
B ₂ O ₃	16,02	2,69	14,40	17,19	14,44	12,76	13,53	14,59
La ₂ O ₃	33,02	36,23	8,34	38,24	34,04	35,33	37,91	32,88
Y ₂ O ₃	5,73	9,27	10,32	2,32	5,16	7,94	9,70	11,13
TiO ₂	2,44	3,08	6,05	6,96	4,30	3,36	3,22	3,99
GeO ₂	9,91	30,75	17,12	16,70	17,17	13,41	16,09	18,48
ZrO ₂	-	2,99	3,33	3,96	1,62	2,08	3,13	4,25
Ta ₂ O ₅	8,92	14,99	16,70	14,63	8,04	16,35	15,69	13,89
Gd ₂ O ₃	-	-	23,74	-	-	-	-	-
WO ₃	-	-	-	-	15,23	-	-	-
SiO ₂	-	-	-	-	-	3,85	-	-
MgO	1,47	-	-	-	-	-	-	-
CaO	2,04	-	-	-	-	-	-	-
SrO	3,77	-	-	-	-	-	-	-
BaO	5,59	-	-	-	-	4,92	0,73	0,79
ZnO	2,96	-	-	-	-	-	-	-
PbO	8,13	-	-	-	-	-	-	-
nd	1,8317	1,9275	1,8773	1,8731	1,8701	1,8507	1,8757	1,8639
vd	38,0	35,2	34,8	34,8	34,3	38,3	38,0	37,7

Aus dem Vorstehenden ist ersichtlich, daß man erfindungsgemäß ein optisches Glas mit hohem Brechungsindex und niedriger Dispersion erhält, insbesondere ein optisches Glas mit einem Brechungsindex (n_d) im Bereich von 1,79 bis 1,93 und einer Abbé-Zahl (V_d) im Bereich von 30 bis 41, das auf stabile Weise im industriellen Maßstab erzeugt werden kann.